

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-340269

(43)Date of publication of application : 08.12.2000

(51)Int.CI.

H01M 14/00  
H01L 31/04

(21)Application number : 2000-086730

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 27.03.2000

(72)Inventor : OMORI MASAHIRO

(30)Priority

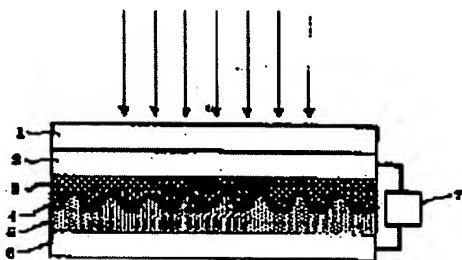
Priority number : 11081259 Priority date : 25.03.1999 Priority country : JP

### (54) PIGMENT SENSITIZATION PHOTOELECTRIC TRANSDUCER SENSING ELEMENT

#### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the photoelectric conversion efficiency by setting a material of a semiconductor having pigments adhered on its surface to titanium oxide mainly composed of brookite type titanium oxide.

**SOLUTION:** Preferably, a semiconductor of a pigment sensitization photoelectric transducer sensing element is titanium oxide including brookite type titanium oxide 70 mass %. A conductive transparent electrode 2 coated under a glass substrate 1 is composed of fluorine-doped tin oxide. A titanium oxide thin layer 3 as a semiconductor is provided under the conductive transparent electrode 2. The thickness of the thin layer 3 is 0.1–50 µm. The mean grain size of the titanium oxide particles is preferably 0.05 µm or less and the brookite type titanium oxide by wet synthetic method is desirable. Pigments 4 are adhered and formed under the thin layer 3. Among the pigments 4 are ruthenium complex and porphyrin derivative. When the pigments 4 are adhered and formed under the thin layer 3, the thin layer 3 is preferably dipped in solution including the pigments 4. Methanol, etc., are used as solvent.



#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-340269

(P2000-340269A)

(43)公開日 平成12年12月8日 (2000.12.8)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 01 M 14/00

H 01 L 31/04

識別記号

F I

テマコード(参考)

H 01 M 14/00

P

H 01 L 31/04

Z

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全6頁)

(21)出願番号 特願2000-86730(P2000-86730)

(22)出願日 平成12年3月27日 (2000.3.27)

(31)優先権主張番号 特願平11-81259

(32)優先日 平成11年3月25日 (1999.3.25)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72)発明者 大森 将弘

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1-1 昭

和電工株式会社総合研究所内

(74)代理人 100070792

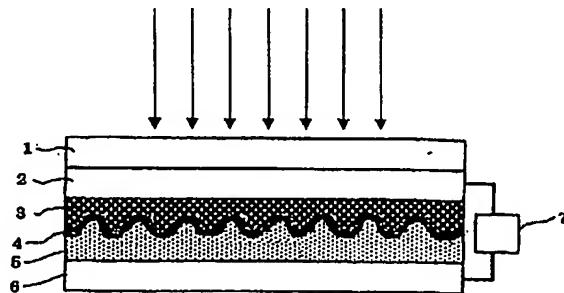
弁理士 内田 幸男

(54)【発明の名称】 色素増感型光電変換素子

(57)【要約】

【課題】 酸化チタンを半導体とする色素増感型光電変換素子において、変換効率を高めること。

【解決手段】 酸化チタンとして結晶構造がブルーカイド型を主体とする酸化チタンを半導体として用いることを特徴とする色素増感型光電変換素子。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体の表面に色素を付着した色素増感型光電変換素子において、半導体がブルーカイト型酸化チタンを主体とする酸化チタンであることを特徴とする色素増感型光電変換素子。

【請求項2】 半導体がブルーカイト型酸化チタンを70質量%以上含む酸化チタンである請求項1に記載の色素増感型光電変換素子。

【請求項3】 ブルーカイト型酸化チタンが、四塩化チタンまたは三塩化チタンを加水分解する工程を含む方法によって製造されたブルーカイト型酸化チタンを含む酸化チタンゾルからなる請求項1または2に記載の色素増感型光電変換素子。

【請求項4】 ブルーカイト型酸化チタンを含む酸化チタンゾルが、アナターゼ型酸化チタンを50質量%未満含むアナターゼ型/ブルーカイト型混晶物ゾルである請求項3に記載の色素増感型光電変換素子。

【請求項5】 ブルーカイト型酸化チタンを含む酸化チタンゾルが、ルチル型酸化チタンを50質量%未満含むルチル型/ブルーカイト型混晶物ゾルである請求項3に記載の色素増感型光電変換素子。

【請求項6】 ブルーカイト型酸化チタンを含む酸化チタンゾルが、アナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンを両者の合計で50質量%未満含むアナターゼ型/ルチル型/ブルーカイト型3成分混晶物ゾルである請求項3に記載の色素増感型光電変換素子。

【請求項7】 酸化チタンの平均粒子径が0.05μm以下である請求項1～6のいずれか1項に記載の色素増感型光電変換素子。

【請求項8】 色素が、ルテニウム錯体およびポルフィリン誘導体の中から選ばれたものである請求項1～7のいずれか1項に記載の色素増感型光電変換素子。

【請求項9】 請求項1～8のいずれか1項に記載した色素増感型光電変換素子を製造する方法であって、ブルーカイト型酸化チタンを主体とする酸化チタンの表面層に有する基板を、色素を含む溶液に浸漬して該色素を該酸化チタンに付着させることを特徴とする色素増感型光電変換素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

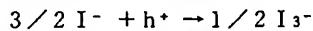
【発明の属する技術分野】 本発明は太陽電池などの光電変換素子、光センサー、受光素子などに利用できる色素増感型光電変換素子に関する。

## 【0002】

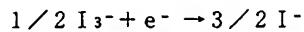
【従来の技術】 現在、実用化されている太陽電池には、シリコン太陽電池、ガリウムヒ素(GaAs)太陽電池、インジウムリン(InP)太陽電池などがある。しかしこれらの電池はコストが高いことが難点とされている。また太陽電池には酸化物半導体、例えば酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)を利用したものも知られている。しかし、

酸化チタンは短波長の光しか吸収しないため、光電変換効率が悪い。そこでこれを改良した色素増感型光電変換素子も知られている。

【0003】 色素増感型光電変換素子は、図1に例示するように、例えば、酸化チタン粒子の薄層3の一方の側に透明電極2、他方の側に色素4、電解液5および電極6をこの順序に配置した構成を有する。色素4は太陽光を吸収して電子(e<sup>-</sup>)と正孔(h<sup>+</sup>)を生じる。電子(e<sup>-</sup>)は酸化チタン薄層3に注入され、正孔(h<sup>+</sup>)は電解液と反応する。電解液として例えばヨウ素イオン(I<sup>-</sup>)を含むものを用いると、I<sup>-</sup>と正孔(h<sup>+</sup>)とが反応してI<sub>3</sub><sup>-</sup>が生ずる。



そして電解液側の電極において電子(e<sup>-</sup>)が電解液中のI<sub>3</sub><sup>-</sup>と反応してI<sup>-</sup>を生じ回路が形成され、起電力が生じる。



この種の光電変換素子の半導体としては酸化チタンの他、酸化亜鉛、硫化亜鉛などが知られているが、現実には酸化チタンが用いられることが多い。色素としては例えばルテニウム錯体、ポルフィリン誘導体などが多く利用されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 酸化チタン(二酸化チタン)にはアナターゼ(Anatase)、ブルーカイト(Brookite)、ルチル(Rutile)の3つの結晶構造の存在が知られている。四塩化チタンと酸素または酸素含有ガスとを混合燃焼する気相法によって製造する場合において、最も低温で生成し安定な酸化チタンはアナターゼ型である。これに熱処理を施し焼成していくと816～1040℃でブルーカイト型、それ以上の温度域ではルチル型構造の酸化チタンに変換する。(理化学辞典第3版、P. 514～515)。

【0005】 色素増感型光電変換素子の半導体としては酸化チタンが多く用いられているが、その酸化チタンの結晶構造による光電効果への影響については従来殆ど調べられていない。そして一般的には特開平10-255863号公報に記載されているようにルチル型またはアナターゼ型の酸化チタンが用いられている。本発明は酸化チタンを半導体とする色素増感型光電変換素子において、その光電変換効率を高めることを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、酸化チタンを半導体とする色素増感型光電変換素子における光電効果について検討の結果、光の吸収によって色素中に電子と正孔が発生した際、この励起された電子は10<sup>-6</sup>～10<sup>-12</sup>秒という非常に短い時間に不活性化すること、高い光電変換効率を得るには、この励起された電子を非常に高速で、具体的には不活性化速度の100倍以上の速さで酸化チタンに注入することが肝要であるとの知見を

得た。さらに、酸化チタンの結晶構造と光電変換効率との関係について検討の結果、従来考慮されていなかったブルーカイト型の酸化チタンは、色素との結合が良好で、ルチル型やアナターゼ型の酸化チタンの場合に較べて、高い光電変換効率が得られることを見出した。この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0007】本発明は、半導体の表面に色素を付着した色素増感型光電変換素子において、半導体がブルーカイト型酸化チタンを主体とする酸化チタンであることを特徴とする色素増感型光電変換素子を提供する。この色素増感型光電変換素子において、半導体はブルーカイト型酸化チタンを70質量%以上含む酸化チタンであることが好ましい。本発明は、さらに、上記の色素増感型光電変換素子を製造する方法であって、ブルーカイト型酸化チタンを主体とする酸化チタンの表面層を有する基板を、色素を含む溶液に浸漬して該色素を該酸化チタンに付着させることを特徴とする色素増感型光電変換素子の製造方法を提供する。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明を詳しく説明する。図1は太陽電池として用いられる本発明の色素増感型光電変換素子の1例を示す断面図である。図1において、ガラス基板1の下面に透明導電膜2がコートされている。透明導電膜2は、フッ素ドープの酸化錫などからなる。透明導電膜2の下面には、半導体として酸化チタン粒子の薄層3が設けられている。酸化チタン薄層3は、バーコート、ディップコート、フローコート、ロールコートなどの方法によりコートし、生成する塗膜を300~600°C程度に加熱することによって形成される。薄層の厚さは一般的には0.1~50μm、好ましくは1~30μmである。

【0009】本発明の色素増感型光電変換素子の酸化チタン薄層3は、ブルーカイト型の酸化チタンが主体、すなわち50質量%より多量、好ましくは70質量%以上含まれる酸化チタンである。具体的には、薄層3を構成する酸化チタンは、ブルーカイト型酸化チタンを100質量%、または、アナターゼ型酸化チタンを50質量%未満含むアナターゼ型/ブルーカイト型混晶物、ルチル型酸化チタンを50質量%未満含むルチル型/ブルーカイト型混晶物、アナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンを両者の合計で50質量%未満含むアナターゼ型/ルチル型/ブルーカイト型3成分混晶物のいずれであってもよい。

【0010】酸化チタンの粒子は、好ましくは平均粒子径が0.1μm以下、より好ましくは0.01~0.05μm、さらに好ましくは0.01~0.03μmのものである。本発明で使用されるブルーカイト型酸化チタンは、アナターゼ型酸化チタンの熱処理によって変換したブルーカイト型酸化チタンよりも、湿式合成法にて製造したブルーカイト型酸化チタンが好ましく、特に四塩

化チタンまたは三塩化チタンを加水分解する工程を含む方法によって製造されたブルーカイト型酸化チタンが好ましい。その理由は、湿式合成法にて製造したブルーカイト型酸化チタンはゾルとして製造されるために、透明ゾルとして塗膜され易く、本発明の色素増感型光電変換素子の半導体として効率的に色素からの増感され易い酸化チタン薄層となるからである。

【0011】酸化チタンの薄層3の下面には色素4が付着形成されている。色素としては、可視領域に吸収スペクトルを示し、光により電子を励起できるものであれば特に制約はなく、その例としては、色素の基本骨格からみると、9-フェニルキサンテン系、クマリン系、アクリジン系、テトラフェニルメタン系、キノン系、アゾ系、インジゴ系などが挙げられる。具体例としては、エオシン-Y、ローダミンB、ローダミン6G、ペリレン、アントシアニン、ルテニウム錯体、ポルフィリン誘導体などが挙げられる。これらの中でもルテニウム錯体およびポルフィリン誘導体が好ましく、ルテニウム錯体が最良である。ルテニウム錯体の具体例としては、Ruビビリジン色素であるRuL<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub> (L = 2, 2'-ビビリジル-4, 4'-ジカルボキシレート)およびRuフェナントロリン色素であるRuL<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub> (L = 1, 10'-フェナントロリン-4, 7'-ジカルボキシレート)などが挙げられる。

【0012】酸化チタン薄層3の下面に色素4を付着形成するには、例えば色素を含む溶液に酸化チタン薄層3を浸漬させる方法が採られる。色素を溶解する溶媒としてはメタノール、エタノールなどを用いることができる。別法として、特開平10-255863号公報に記載されているように、酸化チタンの粒子の表面に色素を付着させ、その色素付着粒子で半導体薄層3を構成することもできる。この場合、図1に示す色素は着層4の形成は省くことができる。色素4の下面には電解液5、白金などの電極6が配置されて電池が形成される。電解液5としては、例えばテトラプロピルアンモニウムのヨウ素塩、ヨウ化リチウムのアセトニトリル溶液などが用いられる。なお、図1の電極6は白金電極であるが、これを透明導電膜をコートしたガラスとすることもできる。白金電極を用いる場合、図1に示すように、光は上部のガラス面から照射されるが、透明導電膜をコートしたガラスを用いる場合はこの面からも光を照射させることができる。

【0013】光の照射により前記したように色素に電子(e<sup>-</sup>)と正孔(h<sup>+</sup>)が生じ、電子は酸化チタンの薄層を通って電極(負極)に、正孔は電解液を酸化し、さらに負極から電子により還元され、ここにレドックス電池が形成される。それを負荷7として取り出すことができる。本発明の光電変換素子において、半導体としてブルーカイト型を主体とする酸化チタンを用いた場合に、ルチル型やアナターゼ型の酸化チタンを用いた場合より

高い変換効率が得られる理由は明らかではないが、色素との結合状態の相違、電子の易動度の相違、Ti-O結合配置の相違、バンドギャップの相違、酸化チタン表面に存在するOH基の相違などが関与していることが推定される。特に、ルチル型やアナターゼ型の結晶構造は正方晶で対称性が高く、チタン原子と近接酸素6原子において、2組の異なるチタン-酸素の結合距離を有するに過ぎないが、ブルーカイト型の結晶構造は斜方晶で対称性が全くないため、チタン原子と近接酸素6原子において、6組の異なるチタン-酸素の結合距離を有している。このため、酸化チタンと色素との結合状態が異なり、ブルーカイト型の結晶構造では多量の電子が注入されるものと考えられる。

## 【0014】

【実施例】以下、実施例により、比較例と併せて、本発明を具体的に説明し、本発明の効果を明らかにする。本発明において、酸化チタンの結晶構造の同定、および同定された酸化チタン結晶構造の含有率は以下のようにして測定した。酸化チタンの主要な結晶構造であるブルーカイト型、アナターゼ型およびルチル型の3種のX線ピーク位置は、表1（JCPDSカード抜粋）に示すように重なっている部分が多い。特にブルーカイト型およびアナターゼ型のメインピーク（強度比100）のd値はそれぞれ3.51（結晶面120）および3.52（結晶面101）で、X線回折におけるCu管球では $2\theta$ が28.1°付近となる。その角度差は $2\theta$ で0.1°以上

JCPDSカード抜粋（カード番号）

Brookite(29-1360)			Anatase(21-1272)			Rutile(21-1276)		
d値	結晶面	強度比	d値	結晶面	強度比	d値	結晶面	強度比
3.51	120	100	3.52	101	100	3.25	110	100
2.90	121	90	1.89	200	35	1.69	211	60
3.47	111	80	2.38	004	20	2.49	101	50

## 【0017】酸化チタンの調製

## (1) 热処理法による酸化チタンの調製

実施例1（ブルーカイト型）、比較例1（アナターゼ型）、比較例2（ルチル型）

市販のアナターゼ型酸化チタン（石原産業（株）製、商品名ST-01）を用い、これを約900℃に加熱してブルーカイト型の酸化チタンに変換し、さらに約1,200℃に加熱してルチル型の酸化チタンとした。これら3種の酸化チタンを気流衝突型の粉碎機で粉碎し、さらに気流分級機で分級して平均粒径約0.1μm程度に揃えた。それぞれの酸化チタンのX線回折による結晶構造別の含有率を表2に示す。表2において、実施例1はブルーカイト型、比較例1はアナターゼ型、比較例2はルチル型の酸化チタンを示す。

【0018】(2) 混式合成法による酸化チタンの合成  
実施例2（ブルーカイト型）

蒸留水954mlを還流冷却器付きの反応槽に装入し、

\*下であって、重なるので両者のメインピーク強度比から含有率を求ることはできない。また、ブルーカイトはd値が3.47（結晶面111）にもピークがある。これら三者のピークにおける $2\theta$ は28.1~28.5°付近であり、実質的に重なる。

【0015】上記のようにブルーカイト型とアナターゼ型のメインピークの強度比は求められないので、ここではアナターゼ型のピークと重ならないブルーカイト型の121面のピークを用い、これと上記三本でのピークが10重なる位置でのピークとの強度比（ブルーカイト型121面のピーク強度）/（三本が重なる位置でのピーク強度）を求め、これからブルーカイト型とアナターゼ型の酸化チタンの含有率を求めた。また、ルチル型酸化チタンについては、そのメインピークである（110）面の回折を示すピークと、上記三本が重なる位置でのピークとの強度比（ルチル型のメインピーク強度）/（三本が重なる位置でのピーク強度）から含有率を求めた。測定機器としてX線回析装置（理学電機（株）製、RAD-Bローターフレックス）を用い、X線回析による同定と同時にデータ処理による定量分析を行った。また太陽電池の起電力は光電変換素子に160wの高圧水銀ランプの光をガラス基板面から照射し、その際の短絡電流と開放電流を測定した。

## 【0016】

## 【表1】

95℃に加温する。搅拌速度を約200rpmに保ちながら、この蒸留水に四塩化チタン（Ti含有量：16.3質量%、比重1.59、純度99.9%）水溶液46mlを約5.0ml/minの速度で反応槽に滴下した。このとき、反応液の温度が下がらないように注意した。その結果、四塩化チタン濃度が0.25mol/リットル（酸化チタン換算2質量%）であった。反応槽中では反応液が滴下直後から、白濁し始めたがそのままの温度で保持を続け、滴下終了後さらに昇温し沸点附近（104℃）まで加熱し、この状態で60分間保持して完全に反応を終了した。

【0019】反応により、得られたゾルを濾過し、次いで60℃の真空乾燥器を用いて粉末とした。この粉末をX線回折法により定量分析した結果、（ブルーカイト型121面のピーク強度）/（三本が重なる位置でのピーク強度）比は0.38、（ルチル型のメインピーク強度）/（三本が重なる位置でのピーク強度）比は0.050

5であった。これらから求めると酸化チタンは、ブルーカイト型が約70.0質量%、ルチル型が約1.2質量%、アナターゼ型が約28.8質量%の結晶性であった。また、透過型電子顕微鏡でこの微粒子を観察したところ、1次粒子の平均粒径は0.015μmであった。

#### 【0020】実施例3（ブルーカイト型）

三塩化チタン水溶液（Ti含有量：28質量%、比重1.5、純度99.9%）を蒸留水で希釈し、チタン濃度換算で0.25モル/Lの溶液とした。このとき、液温が上昇しないよう氷冷して、50℃以下に保った。次に、この溶液を還流冷却器付きの反応槽に500ml投入し、85℃に加温しながらオゾンガス発生装置から純度80%のオゾンガスを1L/minでバーピングし、酸化反応を行なった。この状態で2時間保持し、完全に反応を終了した。得られたゾルをろ過、真空乾燥し、粉末とした。この粉末をX線回折法により定量分析した結果、（ブルーカイト型121面のピーク強度）／（三本が重なる位置でのピーク強度）比は0.85、（ルチル型のメインピーク強度）／（三本が重なる位置でのピーク強度）比は0であった。これらから求めると二酸化チタンは、ブルーカイト型が約98質量%、ルチル型が0質量%、アナターゼ型が0質量%であり、約2%は無定形であった。また、透過型電子顕微鏡でこの微粒子を観察したところ、1次粒子の平均粒径は0.05μmであった。

#### 【0021】比較例3（アナターゼ型）

硫酸チタン溶液（Ti：30%、比重1.65）145mlを蒸留水855mlに加えた。この時の硫酸チタン濃度は1.5モル/Lであった。これを100℃に加熱して加水分解させ白色沈殿を得た。この沈殿をろ過洗浄し、次いで60℃の真空乾燥器を用いて乾燥し粉末とした。X線回折により解析した結果、アナターゼ型であった。また、透過電子顕微鏡での1次粒子の平均粒径は0.025μmであった。

#### \*【0022】比較例4（ルチル型）

常法により硫酸チタニル溶液を加熱分解し、濾過洗浄した含水酸化チタンスラリー950g（TiO<sub>2</sub>換算100gに相当）に、48%NaOH溶液80gを搅拌しながら投入し、95℃で4時間加熱した。次いで、この処理物を十分洗浄して得たスラリー2kgに、30質量%塩酸600gを搅拌しながら投入し、98℃で5時間加熱し、チタニアゾルを作成した。このチタニアゾルは、X線回折でルチル型の結晶構造を示した。このようにして得られたルチル型の結晶構造をもった微粒子酸化チタンの平均粒径は0.012μmであった。

#### 【0023】色素増感型光電変換素子の作製および評価

上記の実施例1、2および3、ならびに比較例1～4で調製した酸化チタンを半導体として図1に示す構成を有する光電変換素子を次のように作製した。ガラス基板上にフッ素ドープの酸化錫をコートし、導電性透明電極とした。電極面上にそれぞれの酸化チタン粒子を原料としたペーストを作成し、バーコート法で厚さ50μmに塗布した後、500℃で焼成して膜厚約20μmの薄層を形成した。次にルテニウム錯体であるRuL<sub>2</sub>（SCN）<sub>2</sub>（L=2,2'-ビビリジル-4,4'-ジカルボキシレート）の3×10<sup>-4</sup>モル濃度のエタノール溶液を調製し、これに上記の酸化チタンの薄層を形成したガラス基板を浸漬し、12時間室温で保持した。その結果、酸化チタンの薄層上に上記錯体が付着された。

【0024】電解液としてテトラブロピルアンモニウムのヨウ素塩とヨウ化リチウムのアセトニトリル溶液を用い、白金を対極として図1に示す構成を有する光電変換素子を作製した。光電変換は160wの高圧水銀ランプの光（フィルターで赤外線部をカット）を上記の素子に照射し、その際の短絡電流および開放電圧を測定した。結果を表2に示す。

#### 【0025】

#### \*【表2】

	酸化チタンの結晶構造別含有率（重量%）			短絡電流 (mA/cm <sup>2</sup> )	開放電圧 (mV)
	ブルーカイト型	アナターゼ型	ルチル型		
実施例1	50	10	40	3.0	300
比較例1	—	100	—	2.0	200
比較例2	—	—	100	0.5	50
実施例2	70	28.8	1.2	4.0	400
実施例3	98	—	—	4.5	450
比較例3	—	—100	—	2.5	250
比較例4	—	—	100	1.0	200

#### 【0026】

【発明の効果】半導体としてブルーカイト型酸化チタンを用いた本発明の色素増感型光電変換素子は、従来のルチル型やアナターゼ型の酸化チタンを用いたものと比較して、著しく高い光電変換効率を示す。しかも、この素

子の半導体は、ブルーカイト型酸化チタンなので、コスト高ではなく、従って、太陽電池とした場合、シリコン太陽電池と較べて有利である。

#### 【0027】

#### 50 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の色素増感型光電変換素子の1例を示す  
断面図である。

## 【符号の説明】

1 ガラス基板  
2 導電性透明電極

3 酸化チタンの薄層  
4 色素  
5 電解液  
6 白金電極  
7 負荷

【図1】

